

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-171732

⑤Int.Cl.⁴
C 08 G 69/46

識別記号 庁内整理番号
7142-4J

④公開 昭和61年(1986)8月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤4発明の名称 高重合度ポリアミドの製造法

②特 願 昭60-11706

②出 願 昭60(1985)1月23日

⑦2発 明 者 新 井 吉 弘 城陽市市辺中垣内29

⑦2発 明 者 田 中 巧 大和郡山市額田部北町707

⑦出 願 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

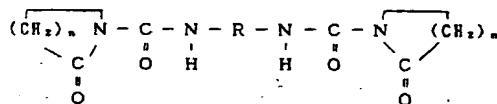
明細書

1. 発明の名称

高重合度ポリアミドの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に線状のポリアミドと、下記一般式で表されるビスラクタム化合物 0.1~3 重量%とを溶融状態で反応させることを特徴とする高重合度ポリアミドの製造法。



〔Rは2価の炭化水素基（置換基を有してもよい）、nは3～7の整数〕

(2) 反応を銅として 1 ~ 1000ppm の銅化合物の存在下に行う特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、生産性の高い高重合度ポリアミド

の製造法に関するものである。

(従来の技術)

ナイロン6, ナイロン66をはじめとするポリアミドはすぐれた特性を有し、繊維、フィルム、その他の成形物として広く使用されている。

ところで、タイヤコード等産業資材用繊維の製造には、特に高重合度ポリアミドが必要とされるが、高重合度ポリアミドを得るには、高温で長時間重合を進める必要があり、ポリアミドの熱劣化（ゲル化）が発生し易いとともに、生産性が悪いという問題があった。

高重合度ポリアミドを短時間で得る方法として、鎖結合剤を使用する方法があり、例えばビス-N-アシルラクタムを使用する方法が、英国特許第693645号明細書に提案されている。

(發明が解決しようとする問題点)

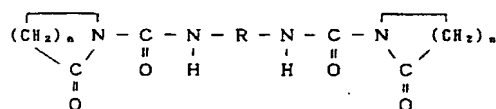
従来提案されているビス-N-アシルラクタムはポリアミドとの反応性が十分でなく、生産性よく高重合度ポリアミドを製造するという目的を十分達成するものではなかった。

本発明は特定のビスラクタム化合物を鎖結合剤として用いることにより、生産性よく、高重合度ポリアミドを製造する方法を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記目的を達成するものでその要旨は次のとおりである。

実質的に線状のポリアミドと、下記一般式で表されるビスラクタム化合物 0.1~3 重量%とを熔融状態で反応させることを特徴とする高重合度ポリアミドの製造法。



(Rは2価の炭化水素基(置換基を有してもよい)、nは3~7の整数)

本発明におけるポリアミドの具体例としては、
ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイ
ロン 46、ナイロン 66、ナイロン 610、ポリ

N, N' - 3, 3' - ジメチルジフェニレン - 4, 4' - ビス (カルバモイルカプロラクタム), N, N' - メチレンビス (4 - フェニルカルバモイルカプロラクタム), N, N' - シクロヘキセン - 1, 4 - ビス (カルバモイルカプロラクタム) 等をおげることができる。

本発明においてビスラクトム化合物の添加量はポリアミドに対して 0.1~3 重量%，好ましくは 0.1~1 重量%が適当である。ビスラクトム化合物の添加量が少なすぎると重合度上昇効果が不充分であり，多すぎるとポリアミドの特性が損なわれることになる。

また、本発明において、反応を銅として1~1000ppm、特に1~500ppmの銅化合物の存在下に行うとポリアミドとビスラクタム化合物との反応を促進できて好ましい。

銅化合物の具体例としては、酢酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化第一銅、フタル酸銅、ステアリン酸銅、ピロリン酸銅等及び各種銅塩と有機化合物との錯塩、例え

メタキシリレンアジバミド、ナイロン 66 / ポリ
ヘキサメチレンテレフタラミド共重合体、ナイロ
ン 66 / ポリパラフェニレンテレフタラミド共重
合体等の可融性ポリアミドがあげられる。

本発明における前記一般式で表されるビスラク
タム化合物の具体例としては、N, N' - エチレ
ンビス (カルバモイルカプロラクタム), N, N'
- テトラメチレンビス (カルバモイルカプロラク
タム), N, N' - ヘキサメチレンビス (カルバ
モイルカプロラクタム) N, N' - o - フェニレ
ンビス (カルバモイルカプロラクタム), N, N'
- m - フェニレンビス (カルバモイルカプロラク
タム), N, N' - p - フェニレンビス (カルバ
モイルカプロラクタム), N, N' - 2 - メチル
o - フェニレンビス (カルバモイルカプロラク
タム), N, N' - 2 - メチル - m - フェニレン
ビス (カルバモイルカプロラクタム), N, N' -
2 - メチル - p - フェニレンビス (カルバモイ
ルカプロラクタム), N, N' - ジフェニレン -
4, 4' - ビス (カルバモイルカプロラクタム),

ば 8-オキシキノリン銅、2-メルカプトベンゾイミダゾールの銅錯塩等が挙げられ、酢酸銅、沃化第一銅が好ましい。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

ポリアミドとビスラクタム化合物との反応は、ポリアミドの熔融重合工程又は熔融成形工程においてビスラクタム化合物を添加して反応させることにより行うことができる。最も簡便な方法はポリアミドチップにビスラクタム化合物を添加し、熔融成形時に反応させる方法である。

銅化合物はビスラクトム化合物の添加と同時に又はそれより前に添加することが好ましい。

溶融重合時又は成形時に他の添加剤，例えば耐熱剤，艶消剤，着色剤，増量剤，難燃剤，制電剤等の添加剤，改質剤等を添加してもよいことはいふまでもない。

(实施例)

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、相対粘度 η_r はポリマー1gを96%硫酸100mlに溶解した溶液について25℃で

表 1

測定した値であり、カルボキシル基 COOH 及びアミノ基 NH₂の単位は当量/10⁴ g ポリマーである。

実施例

ε-カプロラクタムを常法により連続的に重合し、チップ化して精練、乾燥してη_r3.40、水分率 0.08 %のチップを得た。

このチップに表 1 に示したビスラクタム化合物と沃化第一銅とを添加し、40mmφのエクストルーダー型溶融紡糸機を使用し、溶融温度 280℃、吐出量 80 g/min で紡出し、400 m/min の速度で捲き取り、次いで 4.28 倍に熱延伸して、420 デニール/70 フィラメントの延伸糸を得た。

得られた延伸糸について、η_r、COOH 量、NH₂量及び強度を測定した結果を表 1 に示す。

		添 加 物		延伸糸の特性値			
		ビスラクタム化合物 (重量%)	沃化第一銅 (Cu 原子, ppm)	η _r	COOH	NH ₂	強度 (g/d)
実 施 例	1	N, N'-メチレンビス (4-フェニルカルバモ イルカプロラクタム) (0.3)	0	3.50	28.2	45.5	9.6
	2	N, N'-メチレンビス (4-フェニルカルバモ イルカプロラクタム) (0.3)	50	3.62	25.2	45.0	10.2
	3	N, N'-ネトラメチレ ンビス (カルバモイルカ プロラクタム) (0.3)	50	3.61	25.0	45.0	10.2
	4	N, N'-p-フェニレ ンビス (カルバモイルカ プロラクタム) (0.3)	50	3.58	26.2	44.5	9.8
比 較 例	1	—	0	3.36	36.0	46.0	9.0
	2	N, N'-テレフタロイ ルビス (カプロラクタム) (0.3)	50	3.30	38.0	46.5	8.6

表 1 から明らかなように、本発明の方法によれば重合度の上昇した、強度特性の優れたポリアミドが容易に得られ、特に銅化合物を併用するとその効果が顕著である。これに対して、ビス-N-アシルラクタム型のビスラクタム化合物を用いた場合（比較例 2）には、ポリアミドとの反応性が乏しく、ポリアミドチップに添加して溶融紡糸する程度では重合度の上昇は認められず、強度特性の向上も認められなかった。

（発明の効果）

以上のように、本発明の方法によれば強度特性の優れた高重合度ポリアミドを生産性よく製造することが可能となる。

特許出願人 ユニチカ株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)